

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-086905

(43)Date of publication of application : 30.03.1999

(51)Int.CI.

H01M 10/40

H01M 4/58

H01M 4/64

(21)Application number : 09-248294

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 12.09.1997

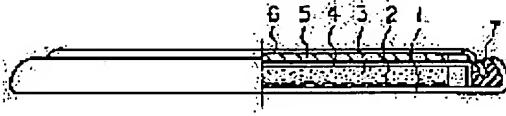
(72)Inventor : TAKAMI NORIO
OSAKI TAKAHISA

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery with high safety, long life and high capacity by providing a positive electrode; a negative electrode containing a carbonaceous material storing and releasing lithium ion; and an electrolyte containing a molten salt consisting of a fluoride anion containing lithium ion and at least one element selected from organic cation, boron, phosphor and sulfur.

SOLUTION: A positive electrode having a positive electrode pellet 3 supported by a metallic current collector 2 is housed in a bottomed cylindrical positive electrode vessel 1 to form a nonaqueous electrolyte secondary battery. A separator 4 impregnated with an electrolyte is arranged on the positive electrode pellet 3, and a negative electrode pellet 5 is arranged on the separator 4. The most preferable composition of the molten salts consists of lithium ion, C(CH₃SO₂)₃⁻ and 1-methyl-3-ethylimidazolium ion. The electrolyte containing these molten salts can significantly improve the ion conductivity, electrochemical stability and chemical stability.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-86905

(43)公開日 平成11年(1999)3月30日

(51)Int.Cl.⁸
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

A
B

4/58
4/64

4/58
4/64

A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-248294

(22)出願日 平成9年(1997)9月12日

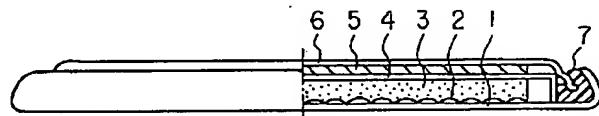
(71)出願人 000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(72)発明者 高見 則雄
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内
(72)発明者 大崎 隆久
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 安全性が高く、長寿命で、かつ高容量な非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

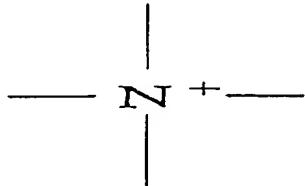
【解決手段】 正極：リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含む負極5；リチウムイオンと、特定の骨格を有する有機物カチオンと、ホウ素(B)、リン(P)及びイオウ(S)から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含有するフッ化物アニオンからなる溶融塩を含む電解質；を具備することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

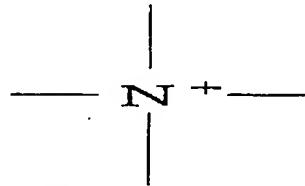
【請求項1】 正極：リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含む負極：リチウムイオンと、下記化1で表される骨格を有する有機物カチオンと、ホウ素（B）、リン（P）及びイオウ（S）から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含有するフッ化物アニオンからなる溶融塩を含む電解質；を具備することを特徴とする非水電解質二次電池。

【化1】



【請求項2】 アルミニウム、ステンレス、またはニッケルからなる集電体を含む正極；負極：リチウムイオンと、下記化2で表される骨格を有する有機物カチオンと、ホウ素（B）、リン（P）及びイオウ（S）から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含有するフッ化物アニオンからなる溶融塩を含む電解質；を具備することを特徴とする非水電解質二次電池。

【化2】



【請求項3】 前記電解質は前記溶融塩に高分子が複合化された固体電解質であることを特徴とする請求項1ないし2いずれか1項記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、溶融塩を含む電解質を備えた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、負極活物質としてリチウム、ナトリウム、アルミニウムなどの軽金属を用いた非水電解液電池は高エネルギー密度電池として注目されており、正極活物質に二酸化マンガン (MnO_2)、フッ化炭素

$[CF_2]_n$ 、塩化チオニル ($SOCl_2$) 等を用いた一次電池は、既に電卓、時計の電源やメモリのバッカアップ電池として多用されている。

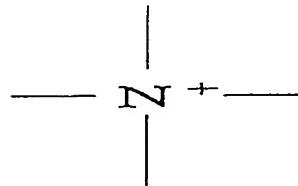
【0003】さらに、近年、VTR、通信機器などの各種の電子機器の小型、軽量化に伴いそれらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まり、軽金属を負極活物質とする非水電解液二次電池の研究が活発に行われている。

【0004】かかる二次電池のうち、正極にリチウム金

属酸化物を用い、負極にリチウム金属、あるいはリチウム合金、もしくはリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を用い、電解液としてリチウム塩と下記化3に示す骨格を有する有機物カチオンとを含有する常温溶融塩を用いた非水電解液二次電池は、有機溶媒のような可燃性の物質を電解液の主成分としないために安全性に優れた二次電池として、例えば特開平4-349365号公報等に開示されている。

【0005】

【化3】



【0006】しかしながら、この非水電解液二次電池においては、充放電サイクルを繰り返すことにより負極活物質が還元分解される現象が生じるため、サイクル寿命及び容量特性が劣るという問題点がある。

【0007】また、前記溶融塩にAICl₃を添加することにより、前記溶融塩の融点を下げる事が提案されている。しかしながら、前記正極の集電体として軽量、かつ安価で、高い柔軟性を有するアルミニウム製や、ステンレス製のものを用いる場合に、前記溶融塩中のAICl₃によって前記正極集電体が腐食されて電池作動ができなくなる恐れがある。

【0008】一方、前記二次電池の負極活物質として前述したりチウム金属、リチウム合金、炭素質物の代わりにWO₂、MoO₂、TiS₂を用いることが提案されている。しかしながら、このような負極活物質を備えた二次電池は、負極容量、電池電圧及びサイクル寿命の低下を招く恐れがある。

【0009】

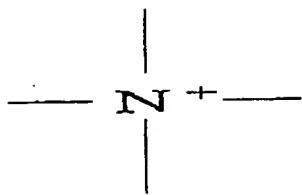
【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の問題点を鑑みてなされたものであり、安全性が高く、長寿命で、かつ高容量な非水電解質二次電池を提供しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係る非水電解質二次電池は、正極：リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含む負極：リチウムイオンと、下記化4で表される骨格を有する有機物カチオンと、ホウ素（B）、リン（P）及びイオウ（S）から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含有するフッ化物アニオンからなる溶融塩を含む電解質；を具備することを特徴とするものである。

【0011】

【化4】

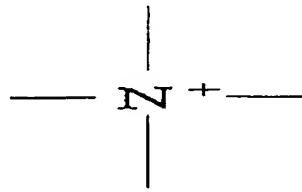


【0012】本発明に係る別の非水電解質二次電池は、アルミニウム、ステンレス、またはニッケルからなる集電体を含む正極；負極：リチウマイオンと、下記化5で表される骨格を有する有機物カチオンと、ホウ素

(B)、リン(P)及びイオウ(S)から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含有するフッ化物アニオンからなる溶融塩を含む電解質；を具備することを特徴とするものである。

【0013】

【化5】



【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る非水電解質二次電池の一例（コイン型非水電解質二次電池）を図1を参照して説明する。有底円筒状の正極容器1内には、金属製集電体2に正極ペレット3が担持された構造の正極が収納されている。例えばポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）製の多孔質フィルムのような多孔質シートからなるセパレータ4は、前記正極ペレット3上に配置されている。電解質は、前記セパレータ4に含浸されている。負極ペレット5は、前記セパレータ4上に配置されている。有底円筒状の負極封口板6は、前記正極容器1にリング状の絶縁ガスケット7を介してかじめ固定されている。

【0015】次に、前記正極、前記負極ペレット5及び前記電解質について詳しく説明する。

1) 正極

（正極ペレット）この正極ペレットは、例えば、正極活性物質、導電剤およびバインダーを混練し、得られた合剤をペレット状に成形することにより作製される。

【0016】前記正極活性物質としては、例えば、リチウムコバルト酸化物（ $L_i_x C_o O_2$ ）、リチウム鉄酸化物（ $L_i_x F_e O_2$ ）、リチウムニッケル酸化物（ $L_i_x N_i O_2$ ）、リチウムニッケルコバルト酸化物（ $L_i_x N_i y C_o 1-y O_2$; $0 < y < 1$ ）、リチウムマンガン酸化物（ $L_i_x M_n_2 O_4$ ）等のリチウム金属酸化物、マンガン酸化物（ $M_n O_2$ ）、五酸化バナジウム（ $V_2 O_5$ ）、クロム酸化物（ $C_r_3 O_8$ 、 $C_r O_2$ ）、三酸化モリブデン（ $M_o O_3$ ）、二酸化チタン

（ $T_i O_2$ ）等の金属酸化物を用いることができる。これら金属酸化物を用いることによって、高電圧で、高容量の非水電解質二次電池が得られる。特に、より電圧を高める観点から、 $L_i x C_o O_2$ 、 $L_i x F_e O_2$ 、 $L_i x N_i O_2$ 、 $L_i x N_i y C_o 1-y O_2$ ($0 < y < 1$)、 $L_i M_n_2 O_4$ を用いることが望ましい。また、上記化合物において、xの範囲は、充放電反応の可逆性を高める観点から、 $0 \leq x \leq 2$ 、好ましくは $0 < x < 1.1$ とすると良い。

【0017】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。前記バインダーとしては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、エチレン-プロピレンジエン共重合体（EPDM）、ステレン-ブタジエンゴム（SBR）等を用いることができる。

【0018】（正極集電体）前記正極集電体としては、例えばアルミニウム、ステンレス、ニッケル、タンクステン、又はモリブデンからなる金属箔、金属網等を用いることができる。

【0019】2) 負極ペレット

この負極ペレットは、例えば、負極活性物質およびバインダーを混練し、得られた合剤をペレット状に成形することにより作製される。

【0020】前記負極活性物質としては、例えば、リチウマイオンを吸蔵・放出する炭素質物を挙げができる。この炭素質物を含む負極は、負極の充放電効率を向上することができると共に、充放電に伴う負極抵抗を小さくすることができるため、非水電解質二次電池のサイクル寿命及び出力特性を大幅に向上することができる。また、負極活性物質として $W O_2$ 、 $M o O_2$ 、 $T_i S_2$ を用いる場合に比べて負極容量、電池電圧及びサイクル寿命を向上することができる。

【0021】前記炭素質物としては、例えば、黒鉛、コークス、炭素繊維、球状炭素、樹脂焼成炭素、熱分解気相成長炭素などを挙げができる。中でも、メソフェーズピッチを原料とした炭素繊維や、球状炭素を含む負極は、充電効率が高いためにサイクル寿命を向上することができ、好適である。さらに、メソフェーズピッチを原料とした炭素繊維や、球状炭素の黒鉛結晶の配向は、放射状であることが好ましい。メソフェーズピッチを原料とした炭素繊維や、球状炭素は、例えば、石油ピッチ、コールタール、樹脂などの原料を $550^{\circ}C \sim 2000^{\circ}C$ で熱処理することにより炭素化するか、あるいは $2000^{\circ}C$ 以上の熱処理で黒鉛化することによって作製することができる。

【0022】前記炭素質物は、X線回折ピークから得られる黒鉛結晶の(002)面の面間隔 d_{002} が $0.3354 \text{ nm} \sim 0.40 \text{ nm}$ の範囲にあることが好ましい。前記炭素質物は、 BET法による比表面積が 0.5 m^2

/g 以上であることが好ましい。前記比表面積のより好ましい範囲は、1m²/g 以上である。

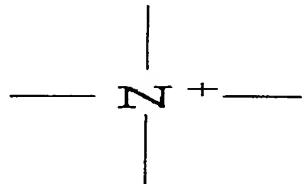
【0023】前記バインダーとしては、例えばポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 、エチレン-プロピレンジエン共重合体 (EPDM) 、ステレン-ブタジエンゴム (SBR) 、カルボキシメチルセルロース (CMC) 等を用いることができる。

【0024】3) 電解質

この電解質は、リチウムイオンと、下記化6で表される骨格を有する有機物カチオンと、ホウ素 (B) 、リン (P) 及びイオウ (S) から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含有したフッ化物アニオンからなる溶融塩を含む。

【0025】

【化6】



【0026】前記組成の溶融塩は、常温において液状で、かつ不燃性のイオン性融体 [不燃性の常温溶融塩 (room temperature molten salt)] である。前記溶融塩を含む電解質は、高温環境下においても非常に安定で燃焼せず、かつガスの発生量が少ない。このため、安全性が向上され、高温貯蔵下における熱安定性及び内圧特性に優れる非水電解質二次電池を提供することができる。

【0027】前記溶融塩は、例えば、前記有機物カチオンを生じる化合物と、ホウ素 (B) 、リン (P) 及びイオウ (S) から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含有したりチウムフッ化物とを混合することにより得ることができる。

【0028】前記リチウム塩としては、例えば、LiBF₄ 、LiPF₆ 、LiCF₃SO₃ 及びLiC(CF₃SO₂)₃ から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。前記リチウム塩は、前記溶融塩においてリチウムイオンとフッ化物アニオン [BF₄⁻ 、PF₆⁻ 、CF₃SO₃⁻ 、あるいはトリリストリフルオロメタンスルフォニルメチドイオン (C(CF₃SO₂)₃⁻)] の形で存在する。前記溶融塩中に存在するフッ化物アニオンは、1種類であっても、2種類以上であっても良い。特に、前記溶融塩中に含まれるフッ化物アニオンは、C(CF₃SO₂)₃⁻ であると良い。このフッ化物アニオン (C(CF₃SO₂)₃⁻) を含む溶融塩を備えた電解質は、熱安定性が高く、分解し難く、さらにアルミニウム製集電体や、ステンレス製集電体、もしくはニッケル製集電体との腐食反応が起こりがたい。

【0029】前述した化6に示す骨格を有する有機物カチオンとしては、ジアルキルイミダゾリウムイオン (DI⁺) や、トリアルキルイミダゾリウムイオン (TMI⁺) 等のイミダゾリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン (TA⁺) 、アルキルピリジニウムイオン (AP⁺) 等を挙げることができる。前記有機物カチオンとしては、前述した種類のカチオンから選ばれる1種又は2種以上を用いることができる。

【0030】特に、前記ジアルキルイミダゾリウムイオンの中でも、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムイオン (MEI⁺) が好ましい。前記トリアルキルイミダゾリウムイオンの場合には、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムイオン (DMP⁺) が好ましい。また、前記テトラアルキルアンモニウムイオンとしては、ジメチルエチルメトキシアンモニウムイオン (DMAEMA⁺) が望ましい。さらに、前記アルキルピリジニウムイオンとしては、1-ブチルピリジニウムイオン (BP⁺) が好ましい。

【0031】前述した化6に示す骨格を有する有機物カチオンを生じる化合物としては、たとえば、四フッ化ホウ酸ジアルキルイミダゾリウム (DI·BF₄) 、ジアルキルイミダゾリウムトリリストリフルオロメタンスルfonylメチド (DI·C(CF₃SO₂)₃) 、六フッ化リン酸ジアルキルイミダゾリウム (DI·PF₆) 、トリアルキルイミダゾリウムトリリストリフルオロメタンスルfonylメチド (TMI·C(CF₃SO₂)₃) 等の前記有機物カチオンを有する有機塩を挙げることができる。中でも、DI·C(CF₃SO₂)₃ 及びTMI·C(CF₃SO₂)₃ は、イオン伝導性、化学安定性及び電気化学安定性に優れているため、好ましい。特に、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムトリリストリフルオロメタンスルfonylメチド (MEI·C(CF₃SO₂)₃) や、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムトリリストリフルオロメタンスルfonylメチド (DMP⁺·C(CF₃SO₂)₃) を用いることが実用上優れている。

【0032】前記溶融塩のうち最も好ましい組成は、リチウムイオン、C(CF₃SO₂)₃⁻ および1-メチル-3-エチルイミダゾリウムイオン (MEI⁺) からなるものである。このような組成の溶融塩を含む電解質は、イオン伝導性、電気化学安定性 (分解電圧 4. 5V ~ 5V) 及び化学安定性を大幅に向上することができるため、高出力及び高電圧を有する二次電池を実現することができる。

【0033】前記溶融塩中のリチウムイオンの含有量は、0. 1mol/kg ~ 1. 5mol/kg の範囲にすることが望ましい。前記リチウムイオンの含有量を0. 1mol/kg 未満にすると、過電圧が大きくなつて充放電効率が低下する恐れがある。一方、前記リチウムイオンの含有量が1. 5mol/kg を越えると、前

記溶融塩の融点が上昇する恐れがあると共に、前記溶融塩の経時安定性が得られなくなる恐れがある。前記リチウムイオンの含有量のより好ましい範囲は、 0.25 mol/kg ～ 1.0 mol/kg である。

【0034】前述した図1においては、前記溶融塩からなる電解質を前記セパレータ4に含浸させる例を説明したが、この電解質の代わりに前記溶融塩にポリエチレンオキシド(PEO)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリエーテルまたはポリビニリデンフロライド(PVdF)などの高分子を複合化させて得られたゲル状の固体電解質を前記セパレータ4に含浸させても良い。また、このゲル状の固体電解質を用いる場合、前記セパレータ4に含浸させず、前記ゲル状の固体電解質をシート化し、これを前記正極ペレット3及び前記負極ペレット5の間に介在させても良い。溶融塩を複合化した高分子固体電解質は、従来の高分子固体電解質に比べてイオン伝導性を大幅に向上することができる。より好ましい固体電解質は、リチウムイオンと、フッ化物アニオンとしてトリストリフルオロメタンスルフォニルメチドイオンC(CF_3SO_2)₃⁻か、あるいはBF₄⁻と、MEI⁺とからなる溶融塩に、高分子としてPANか、あるいはPVdFを10～50重量%添加して得られるゲル状の固体電解質である。

【0035】以上詳述したように本発明に係る非水電解質二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含む負極：リチウムイオンと、前述した化6で表される骨格を有する有機物カチオンと、ホウ素(B)、リン(P)及びイオウ(S)から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含有するフッ化物アニオンからなる溶融塩を含む電解質；を具備する。前記組成の溶融塩を含む電解質は、AlCl₃を添加しなくとも常温で液状の形態をとることができると共に、不燃性である。このため、前記二次電池は、安全性を向上することができる。また、負極の化学的安定性がきわめて高いため、負極活物質としてリチウム金属、リチウムイオンを吸蔵・放出する金属酸化物やリチウム合金を用い、かつ有機溶媒にリチウム塩を溶解した非水電解液を備える電池に比べて、負極が電気化学的に還元される現象が生じにくい。従って、充放電効率を向上することができると共に、サイクル寿命を長くすることができる。更に、前記二次電池は、高温保存特性に優れている。

【0036】また、前記溶融塩に高分子を複合化させ、前記電解質をゲル状の固体電解質とすることによって、放電容量が高く、長寿命で、かつ高温貯蔵特性に優れる高分子固体電解質を備えた非水電解質二次電池を実現することができる。

【0037】本発明に係る別の非水電解質二次電池は、アルミニウム、ステンレス、またはニッケルからなる集電体を含む正極：リチウムイオンと、前述した化6で表される骨格を有する有機物カチオンと、ホウ素

(B)、リン(P)及びイオウ(S)から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含有するフッ化物アニオンからなる溶融塩を含む電解質；を具備する。このような二次電池は、不燃性の常温溶融塩を含む電解質を用いるため、安全性を向上することができる。また、前記二次電池は、放電容量、サイクル寿命及び高温貯蔵特性を改善することができる。

【0038】また、前記溶融塩に高分子を複合化させ、前記電解質をゲル状の固体電解質とすることによって、放電容量が高く、長寿命で、かつ高温貯蔵特性に優れる高分子固体電解質を備えた非水電解質二次電池を実現することができる。

【0039】

【実施例】以下、本発明の実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

(例1)まず、正極活物質としてリチウムコバルト酸化物(LiCoO₂)を用い、これに導電剤として正極全体に対し8重量%の割合となるように黒鉛粉末、バインダーとして正極全体に対し5重量%の割合となるようにポリフッ化ビニリデン(PVdF)をそれぞれ配合し、得られた合剤を圧縮成形することにより正極ペレットを作製した。

【0040】また、負極活物質として3000°Cで熱処理した黒鉛化メソフェーズピッチ系炭素繊維粉末を用い、これにバインダーとして負極全体に対し6重量%の割合となるようにポリフッ化ビニリデン(PVdF)を配合し、得られた合剤を圧縮成形することにより負極ペレットを作製した。

【0041】一方、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩(MEI·BF₄)に、溶融塩中のリチウムイオン含有量が 0.5 mol/kg になるようにLiBF₄を混合し、常温溶融塩を調製した。得られた常温溶融塩中のBF₄⁻の含有量は、50mol%であった。

【0042】この常温溶融塩をセパレータとしてのポリエチレン製多孔質フィルムに含浸させた。このセパレータ、前記正極ペレット、前記負極ペレット及び正極集電体としてのアルミニウム製ホイルを用いて前述した図1に示す構造を有し、直径が20mmで、高さが3.2mmのコイン型非水電解質二次電池を製造した。

【0043】(例2)MEI·C(CF_3SO_2)₃に、溶融塩中のリチウムイオン含有量が 0.5 mol/kg になるようにLiC(CF_3SO_2)₃を混合し、常温溶融塩を調製した。得られた常温溶融塩中のC(CF_3SO_2)₃⁻の含有量は、50mol%であった。

【0044】この常温溶融塩をセパレータとしてのポリエチレン製多孔質フィルムに含浸させた。このセパレータを用いること以外は、例1と同様なコイン型非水電解質二次電池を製造した。

【0045】(例3)ジメチルエチルメトキシアンモニ

ウムテトラフルオロリン酸塩 (DMEMA · LiPF₆) に、溶融塩中のリチウムイオン含有量が 0.5 mol/l/kg になるように LiPF₆ を混合し、常温溶融塩を調製した。得られた常温溶融塩中の PF₆⁻ の含有量は、50 mol-% であった。

【0046】この常温溶融塩をセパレータとしてのポリエチレン製多孔質フィルムに含浸させた。このセパレータを用いること以外は、例 1 と同様なコイン型非水電解質二次電池を製造した。

【0047】(例 4) 負極活物質として 300°C で熱処理した平均粒径 6 μm のメソフェーズ小球体を用いること以外は、例 1 と同様なコイン型非水電解質二次電池を製造した。

【0048】(例 5) 負極活物質として 1100°C で熱処理した平均粒径 3 μm のフェノール樹脂焼成炭素を用いること以外は、例 1 と同様なコイン型非水電解質二次電池を製造した。

【0049】(例 6) MEI · C (CF₃SO₂)₃ に、溶融塩中のリチウムイオン含有量が 0.5 mol/l/kg になるように LiC (CF₃SO₂)₃ を混合し、常温溶融塩を調製した。得られた常温溶融塩中の C (CF₃SO₂)₃⁻ の含有量は、50 mol-% であった。この常温溶融塩とポリアクリロニトリル (PAN) を重量比で 7 : 1 に混合してゲル状の固体電解質を作製した。

【0050】得られた固体電解質をセパレータとしてのポリエチレン製多孔質フィルムに保持させた。このセパレータを用いること以外は、例 1 と同様なコイン型非水電解質二次電池を製造した。

【0051】(例 7) MEI · BF₄ に、溶融塩中のリチウムイオン含有量が 0.5 mol/l/kg になるように LiBF₄ を混合し、常温溶融塩を調製した。得られた常温溶融塩中の BF₄⁻ の含有量は、50 mol-% であった。この常温溶融塩とポリアクリロニトリル (PAN) を重量比で 7 : 1 に混合してゲル状の固体電解質を作製した。

【0052】得られた固体電解質をセパレータとしてのポリエチレン製多孔質フィルムに保持させた。このセパレータを用いること以外は、例 1 と同様なコイン型非水電解質二次電池を製造した。

【0053】(例 8) エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒 (体積比 1 : 1) に LiPF₆ を 1 mol/l に溶解させて非水電解液を調製した。

【0054】この非水電解液をセパレータとしてのポリエチレン製多孔質フィルムに含浸させた。このセパレータを用いること以外は、例 1 と同様なコイン型非水電解質二次電池を製造した。

【0055】(例 9) 負極活物質としてリチウムアルミニウム合金を用いること以外は、例 1 と同様なコイン型非水電解質二次電池を製造した。

【0056】(例 10) 負極活物質として酸化タンゲステン (WO₂) を用いること以外は、例 1 と同様なコイン型非水電解質二次電池を製造した。

【0057】(例 11) 1-メチル-3-エチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸塩 (MEI · BF₄) に、溶融塩中のリチウムイオン含有量が 0.5 mol/l/kg になるように LiAlCl₄ を混合し、常温溶融塩を調製した。

【0058】この常温溶融塩をセパレータとしてのポリエチレン製多孔質フィルムに含浸させた。このセパレータ、例 1 と同様な正極ペレット、例 1 と同様な負極ペレット及び正極集電体としてのタンゲステン製 (もしくはモリブデン製) メッシュを用いて前述した図 1 に示す構造を有し、直径が 20 mm で、高さが 3.2 mm のコイン型非水電解質二次電池を製造した。

【0059】(例 12) 例 11 と同様な常温溶融塩が含浸されたセパレータ、例 1 と同様な正極ペレット、例 1 と同様な負極ペレット及び正極集電体としてのアルミニウム製メッシュを用いて前述した図 1 に示す構造を有し、直径が 20 mm で、高さが 3.2 mm のコイン型非水電解質二次電池を製造したところ、内部短絡が生じて電池電圧が 0 V になり、使用できなかった。

【0060】得られた例 1 ~ 11 の二次電池について、4 mA/cm² の定電流密度で、4.2 V ~ 2.5 V の範囲にて充放電サイクル試験を行い、1 サイクル目の放電容量及びサイクル寿命 (容量が初期容量の 80% 以下となったサイクル数) を測定し、その結果を下記表 1 に示す。なお、試験は全て充電から始めた。

【0061】また、各二次電池に前述した条件で初充放電を施し、基準容量の確認を行った。次いで、前述した条件で充電した後、120°C で 10 日間保管した際の容量維持率 (基準容量に対する) を算出し、その結果を下記表 1 に示す。

【0062】

【表 1】

	放電容量 (m A h)	サイクル寿命	120°C貯蔵後の 容量維持率 (%)
例 1	2 5	6 0 0	8 5
例 2	2 8	8 0 0	9 0
例 3	2 6	5 0 0	8 0
例 4	2 3	6 0 0	8 3
例 5	2 0	6 0 0	8 0
例 6	1 8	9 0 0	8 5
例 7	2 0	8 0 0	8 5
例 8	1 5	4 0 0	3 0
例 9	1 6	2 0 0	4 0
例 10	1 5	2 5 0	3 0
例 11	1 3	1 0 0	4 0

【0063】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、安全性が高く、かつ高容量、長寿命で、高電圧を有する非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる非水電解質二次電池の一例（コイン型非水電解質二次電池）を示す部分切欠側面図。

【符号の説明】

- 1…正極容器、
- 2…正極集電体、
- 3…正極ペレット、
- 4…セパレータ
- 5…負極ペレット、
- 6…負極封口板、
- 7…絶縁ガスケット。

【図1】

